

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-222528

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C F D

C 0 8 J 5/18

C F D

B 6 5 D 65/46

Z A B

B 6 5 D 65/46

Z A B

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

67/04

67/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-323278

(22) 出願日 平成10年(1998)11月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-329711

(32) 優先日 平 9 (1997)11月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂  
株式会社長浜工場内

(72) 発明者 高木 潤

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 三  
菱樹脂株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 生分解性フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 脆さが改良され、柔らかすぎない、実用上問題のない物性を持ち、経時的に安定したヒートシール性を有する、自然環境中で分解性をもつプラスチックフィルムが求められていた。

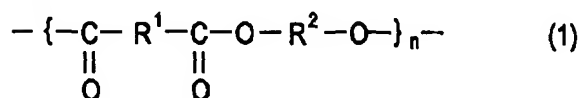
【解決手段】 ポリ乳酸系重合体と他の脂肪族ポリエステルとを 80 : 20 ~ 20 : 80 の重量割合で含有してなるフィルムにおいて、フィルムを昇温したときのポリ乳酸系重合体換算融解熱量  $\Delta H_{ml}$  が 35 J/g 以下であることを特徴とする生分解性フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系重合体と他の脂肪族ポリエステルとを80：20～20：80の重量割合で含有してなるフィルムにおいて、フィルムを昇温したときのポリ乳酸系重合体換算融解熱量 $\Delta H_m$ が35 J/g以下であることを特徴とする生分解性フィルム。

【請求項2】 前記脂肪族ポリエステルが、重量平均分子量2万～30万で、下記一般式(1)の構造を有することを特徴とする請求項1記載の生分解性フィルム。

【化1】



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、炭素数2～10のアルキレン基またはシクロアルキレン基である。 $n$ は、重量平均分子量2万～30万となるのに必要な重合度である。 $n$ 個の $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基および／またはカーボネート結合残基を重量平均分子量の5%まで含有することができる。)

【請求項3】 前記脂肪族ポリエステルのガラス転移点が0℃以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の生分解性フィルム。

【請求項4】 前記脂肪族ポリエステルの重量平均分子量が15万～25万であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の生分解性フィルム。

【請求項5】 前記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量が10万～30万であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の生分解性フィルム。

【請求項6】 2次昇温したときの結晶化融解熱量 $\Delta H_m$ 2が3 J/g以下であるポリ乳酸系重合体と前記脂肪族ポリエステルとを、80：20～20：80の重量割合で配合したものを製膜することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の生分解性フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は生分解性フィルムおよびその製造方法に関し、より詳細には、自然環境中で分解し、柔軟性、透明性およびヒートシール性に優れた生分解性フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のプラスチック製品の多く、特にプラスチック包装材は、使用後すぐに棄却されることが多く、その処理問題が指摘されている。一般包装用プラスチックとして代表的なものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略する。）等が挙げられるが、これら材料は燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に燃焼炉を傷める恐れがある。さらに現在でも使用量の多いポリ塩化ビニルは、その自己消火性のため燃焼することができない。ま

た、このような焼却できない材料も含め、プラスチック製品は埋め立て処理されることが多いが、その化学的、生物学的安定性のため殆ど分解せず残留し、埋立地の寿命を短くする等の問題を起している。従って、燃焼熱量が少なく、土壤中で分解し、かつ安全であるものが望まれ、多くの研究がなされている。

【0003】 その一例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は、燃焼熱量はポリエチレンの半分以上、土中・水中で自然に加水分解が進行し、次いで微生物により無害な分解物となる。現在、ポリ乳酸を用いて成形物、具体的にはフィルム・シートやボトルなどの容器等を得る研究がなされている。ポリ乳酸は、乳酸を縮重合してなる重合体である。乳酸には、2種類の光学異性体のL-乳酸およびD-乳酸があり、これら2種の構造単位の割合で結晶性が異なる。例えば、L-乳酸とD-乳酸の割合がおおよそ80：20～20：80のランダム共重合体では結晶性を持たず、ガラス転移点60℃付近で軟化する透明完全非結晶性ポリマーとなり、一方、L-またはD-乳酸のみからなる単独重合体は、ガラス転移点は同じく60℃程度であるが、180℃以上の融点を有する半結晶性ポリマーとなる。この半結晶性ポリ乳酸は、溶融押出した後、ただちに急冷することで透明性の優れた非結晶性の材料になる。ところで、ポリ乳酸は2軸配向することで、強度や耐衝撃性が向上することは知られている。しかし、上記のような溶融急冷キャストフィルムは非常に脆く、そのままでは実用上使い勝手が悪い欠点をもつ。また、ヒートシール、溶断シールして袋状物にすることはできるが、シール部分の伸びがなく、容易に裂けてしまう点にも問題があった。

【0004】 ポリ乳酸は、引張ったときの伸び（破断時：「伸び」と略称することもある）が3～8%しかなく、非常に脆い材料であることはすでに知られており、これをフィルムにした場合、無延伸では実用上使い難い。そこで、他の脂肪族ポリエステ数を数重量部配合することで、耐衝撃性を改良することが試みられている（特開平9-111107号等）が、これらのフィルムを室温よりやや高い温度に放置すると、伸び、ヒートシール強度等の物性が、経時的に変化してしまう問題があった。耐衝撃性の大きさは、フィルムを引張ったときの伸びでおおよそ見当がつく。例えば、耐衝撃性に優れた高分子フィルムの伸びは、高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレン、ポリプロピレンで50%以上あり、芳香族ポリエステル（PET等）やナイロンで50～40%ある。ポリスチレンは、単体である一般用ポリスチレン（GPPS）では5%以下の伸びしかないが、ブタジエンを共重合した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）では15～50%の伸びを有する。硬質ポリ塩化ビニルでも数十%の伸びがあるように可塑剤や衝撃改良材を配合して設計される。このように、耐衝撃性のあるフィルムの多くは少なくとも10%以上の伸びを持ち、より耐

衝撃性を必要とする場合には50%以上の伸びを持つ。

【0005】一方、柔軟性を持つ生分解性フィルムとしては、脂肪族多官能カルボン酸と脂肪族多官能アルコールの縮重合体からなるフィルムが挙げられる。一例としては、コハク酸またはアジピン酸、あるいはこれら両者からなるジカルボン酸成分、および、エチレングリコールまたはブタンジオール、あるいはこれら両者からなるジオール成分を主な構造単位とする脂肪族ポリエステルからなるフィルムがある。これら脂肪族ポリエステルフィルムは、非常にしなやかで、伸び、耐衝撃性とも高く、ヒートシール性にも優れており袋状物にして使用することができる。しかし、上記脂肪族ポリエステルは、ガラス転移点、結晶化点ともに室温以下で、熔融押出した後、直ちに急冷しても結晶の成長を抑えることは困難で、不透明化する。この脂肪族ポリエステル製袋に商品を入れても、中身が不鮮明で、ディスプレイ効果を損ねてしまう。さらにフィルムが柔らかすぎる点も問題となる。例えば、このフィルムに印刷や他のフィルム、紙、金属薄膜等をラミネートする場合、工程上フィルムが引っ張られ、伸びてしまい印刷の見当ずれや均一にラミネートできない等の不具合を生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】脆さが改良され、柔らかすぎない、実用上問題のない物性を持ち、経時的に安定したヒートシール性を有する、自然環境中で分解性をもつプラスチックフィルムが求められていた。

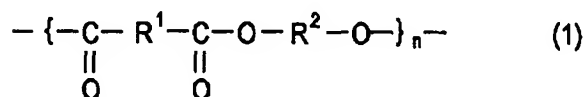
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨は、ポリ乳酸系重合体と他の脂肪族ポリエステルとを80:20~20:80の重量割合で含有してなるフィルムにおいて、フィルムを昇温したときのポリ乳酸系重合体換算融解熱量 $\Delta H_{ml}$ が35 J/g以下であることを特徴とする生分解性フィルムに存する。

【0008】本発明の好ましい実施態様としては、前記脂肪族ポリエステルが、重量平均分子量2万~30万で、下記一般式(1)の構造を有することを特徴とする上記生分解性フィルム

【0009】

【化2】



【0010】(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、炭素数2~10のアルキレン基またはシクロアルキレン基である。 $n$  は、重量平均分子量2万~30万となるのに必要な重合度である。 $n$ 個の $\text{R}^1$  または $\text{R}^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基および/またはカーボネ

ート結合残基を重量平均分子量の5%まで含有することができる。)が挙げられ、より好ましくは、前記脂肪族ポリエステルガラス転移点が0℃以下である上記生分解性フィルムが挙げられ、更に好ましくは、前記脂肪族ポリエステルの重量平均分子量が15万~25万である上記の生分解性フィルムが挙げられ、特に好ましくは前記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量が10万~30万である上記の生分解性フィルムが挙げられる。

【0011】本発明の別の実施態様としては、2次昇温したときの結晶化融解熱量 $\Delta H_{m2}$ が3 J/g以下であるポリ乳酸系重合体と前記脂肪族ポリエステルとを、80:20~20:80の重量割合で配合したものを製膜することを特徴とする上記生分解性フィルムの製造方法が挙げられる。

【0012】

【発明の実施形態】以下、本発明につき詳細に説明する。

#### ポリ乳酸系重合体

本発明において使用されるポリ乳酸系重合体は、L-、D-またはDL-乳酸単位を主成分とする重合体である。このポリ乳酸系重合体としては、L-またはD-乳酸の単独重合体、L-およびD-乳酸の共重合体であってもよく、また、少量共重合成分として他のヒドロキシカルボン酸単位を含んだ共重合体でもよい。さらにこれらの単独重合体または共重合体は、少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。

【0013】重合法としては、縮重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸またはD-乳酸あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して、任意の組成を持ったポリ乳酸を得ることができる。また、開環重合法(ラクチド法)では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸を得ることができる。

【0014】本発明において使用されるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては6万~70万であり、より好ましくは8万~40万、特に好ましくは10万~30万である。分子量が小さすぎると機械特性や耐熱性等の実用物性が殆ど発現されず、大きすぎると熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る。

【0015】本発明においては、ポリ乳酸系重合体の共重合組成、および、必要に応じて分子量を調整することによって、該重合体と他の脂肪族ポリエステルからなるフィルムのポリ乳酸系重合体換算融解熱量を特定範囲に設計することが極めて重要である。ポリ乳酸系重合体として共重合体を用いる場合、使用される主モノマーとしてはL-またはD-乳酸が挙げられる。また、これと共重合されるモノマーとしては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対しては、D-乳酸が、D-乳酸に対しては、L-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒド

ロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

#### 【0016】他の脂肪族ポリエステル

本発明において上記ポリ乳酸系重合体と併用される他の脂肪族ポリエステルは、

1) L-またはD-乳酸以外のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体、

2) 脂肪族（脂環族も含む。以下同じ）ジカルボン酸単位および脂肪族ジオール単位を主成分とする重合体、および、

3) これらの脂肪族ポリエステルと上記ポリ乳酸系重合体とのブロック共重合体を含む。好ましくは、上記2)の脂肪族ジカルボン酸単位および脂肪族ジオール単位を主成分とする重合体である。

【0017】上記1)のL-またはD-乳酸以外のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体を使用されるヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。このL-またはD-乳酸以外のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体の重合法は、上記のポリ乳酸系重合体の重合法と同様である。

【0018】また、上記2)の脂肪族ジカルボン酸単位および脂肪族ジオール単位を主成分とする重合体においては、少量共重合成分として(a) 3官能性以上のカルボン酸、アルコールまたはヒドロキシカルボン酸単位、

(b) 非脂肪族ジカルボン酸単位および/または非脂肪族ジオール単位または(c) 乳酸および/または乳酸以外のヒドロキシカルボン酸単位を含んでもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。

【0019】これら脂肪族ポリエステルを調製するには、直接法、間接法等公知の方法を採用することができる。例えば、直接法は、脂肪族カルボン酸成分と脂肪族アルコール成分を、これらの成分中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら、直接重合して高分子量物を得る方法である。間接法は、オリゴマー程度に重合した後、上記ポリ乳酸系重合体の場合と同様、少量の鎖延長剤を使用して高分子量化する間接的な製造方法である。

【0020】脂肪族カルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらの無水物や誘導体が挙げられる。一方、脂肪族アルコール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジ

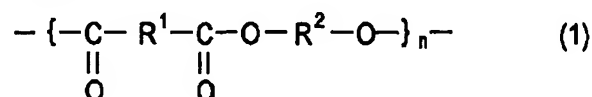
オール、オクタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオール、またはこれらの誘導体が挙げられる。いずれも、炭素数2~10のアルキレン基またはシクロアルキレン基を持つ、2官能性化合物を主成分とするものが好ましい。もちろん、これらカルボン酸成分あるいはアルコール成分のいずれにおいても、2種以上用いても構わない。

【0021】本発明において、好ましい脂肪族ポリエステルは、重量平均分子量2万~30万で、下記一般式

(1)の構造を有する。

【0022】

【化3】



(式中、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は、炭素数2~10のアルキレン基またはシクロアルキレン基である。nは、重量平均分子量2万~30万となるのに必要な重合度である。n個のR<sup>1</sup> またはR<sup>2</sup> は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基および/またはカーボネート結合残基を重量平均分子量の5%まで含有することができる。)

【0023】脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、小さすぎるとポリマーとしての性質が劣り、特にヒートシール性の向上につながらなければならぬ。また、大きすぎると熔融粘度が高くなりすぎて、ポリ乳酸系重合体との混合性の低下や、ポリ乳酸系重合体と同様にフィルムにするときの押出成形性の低下を招く。このような観点から、上記脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、特に15万~25万が好ましい。なお、耐衝撃性の改良効果、耐寒性の点から、上記脂肪族ポリエステルのガラス転移点(T<sub>g</sub>)が0℃以下であることが好ましい。

【0024】特に好適な脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリエチレンセバレート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンデカンジカルボキシレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケート、ポリブチレンサクシネートアジペートやこれらの共重合体が挙げられる。

【0025】また、熔融粘度の向上のためポリマー中に分岐を設ける目的で、3官能性以上のカルボン酸、アルコールあるいはヒドロキシカルボン酸を用いても構わない。具体的には、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸あるいはペンタエリスリットやトリメチロールプロパン等の多官能性成分を用いることができる。これらの成分は多量に用いると、得られるポリマーが架橋構造を持ち、熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造を持ったミ

クロゲルが生じ、フィルムにしたときフィッシュアイとなる恐れがある。従って、これら多官能性成分が、ポリマー中に含まれる割合は、ごく僅かで、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右しない程度に制限される。

【0026】さらに、必要に応じ、少量共重成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸および／またはビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールや、乳酸および／または乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を用いてもよい。

【0027】本発明においては、ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルとのブロック共重合体（その一部エステル交換生成物、少量の鎖延長剤残基を含んだ生成物も含む）を使用することもできる。このブロック共重合体は、任意の方法で調製することができる。例えば、ポリ乳酸系重合体または脂肪族ポリエステルのいずれか一方を別途重合体として準備しておき、該重合体の存在下に他方の構成モノマーを重合させる。通常は、予め準備した脂肪族ポリエステルの存在下でラクチドの重合を行うことにより、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルのブロック共重合体を得る。基本的には、脂肪族ポリエステルの共存させる点が相違するだけで、ラクチド法でポリ乳酸系重合体を調製する場合と同様に重合を行うことができる。この時、ラクチドの重合が進行すると同時に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルの間で適度なエステル交換反応が起こり、比較的ランダム性が高い共重合体が得られる。出発物質として、ウレタン結合を有する脂肪族ポリエステルウレタンを用いた場合には、エステルアミド交換も生成する。

【0028】本発明の生分解性フィルムにおいては、ポリ乳酸系重合体と他の脂肪族ポリエステルの含有割合は、重量比で80:20～20:80、好ましくは70:30～30:70である。言い換えれば、ポリ乳酸系重合体成分と他の脂肪族ポリエステル成分との合計量に対する脂肪族ポリエステル成分の割合が、20～80重量%の範囲内にあることが必要である。この範囲内で2種のポリマーを含有することにより、フィルムの柔軟性と透明性のバランス上、優れた性質を引き出すことができる。

【0029】脂肪族ポリエステルの割合が少なすぎると、製造の仕方にもよるが、フィルムの伸びは10%を下回り、脆くて使用に適さない。すなわち、耐衝撃性を改良するために、脂肪族ポリエステルの割合が重量で20%以上、好ましくは30%以上含まれる必要がある。一方、脂肪族ポリエステルの割合が多すぎると、脂肪族ポリエステルの球晶のため全体としてやや不透明になるのはもちろん、さらにはフィルムの腰がなくなり、印刷やラミネートに適さなくなる。その目安としては弾性率が80 kgf/mm<sup>2</sup>以上あることである。かかる範囲を下回らなければ、所定の弾性率を達成することができ

る。

【0030】本発明の生分解性フィルムにおいて、もう一つ重要なことは、ヒートシール性を充足するために、フィルムまたはその製造に使用されるポリ乳酸系重合体を、ある基準に従って選定する必要があることである。

【0031】我々は検討の結果、ポリ乳酸系重合体の融解熱量が小さいものであれば、経時的にヒートシール性が損なわれることがないことをつきとめた。すなわち、本発明においては、ポリ乳酸系重合体と他の脂肪族ポリエステルとを含有するフィルムにおいて、フィルムを昇温したときのポリ乳酸系重合体換算融解熱量 $\Delta H_{m1}$ が35 J/g以下であることが、ヒートシール性充足のために必要な条件として規定されたのである。

【0032】本発明においては、JIS-K7122に基づいて示差走査熱量測定(DSC)で求められるフィルム試験片の融解熱( $\Delta H$ )を、次式により換算して、フィルムのポリ乳酸系重合体換算融解熱量( $\Delta H_{m1}$ )とする。

$$\Delta H_{m1} \text{ (J/g)} = \Delta H \text{ (J/g)} \div \text{フィルム中のポリ乳酸の割合 (\%)} \times 100$$

(この融解熱量 $\Delta H_{m1}$ は、L-乳酸の単独重合体で、約50 J/g。)

【0033】また、上記の基準を満たすフィルムを得るためには、特定のポリ乳酸系重合体を使用することが重要である。すなわち、原料ポリ乳酸系重合体を2次昇温したとき、言い換えれば、ポリ乳酸系重合体を溶融後、急冷して非晶化した後、再び昇温したときの、結晶化融解熱量 $\Delta H_{m2}$ が3 J/g以下であるポリ乳酸系重合体を使用することが重要であることをつきとめた。これを上回る結晶化融解熱量 $\Delta H_{m2}$ を有するものは、他の脂肪族ポリエステルとの混合によって、容易に結晶化が進行することとなる。具体的には、室温よりもやや高い温度、50℃下に1～2日間程度放置しておくだけで、低温ヒートシール性(80℃からポリ乳酸の融点までの温度におけるヒートシール性)がなくなり、十分なシール強度は得られない。

【0034】なお、ポリ乳酸系重合体を2次昇温したときの結晶化融解熱量 $\Delta H_{m2}$ も、JIS-K7122で示されている示差走査熱量測定(DSC)で求められるもので、ただ、一旦、重合体を所定速度で昇温し、完全に融解した温度から該所定速度よりも速い速度で室温以下に冷却し、再度、所定速度で昇温する操作を行ったときに示される融解熱量である。

【0035】ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルの混合は、同一の押出機にそれぞれの原料を投入して行う。そのまま口金より押出して直接フィルムを作製する方法、あるいはストランド形状に押し出してペレットを作製し、再度押出機にてフィルムを作製する方法がある。いずれも、分解による分子量の低下を考慮しなければならぬが、均一に混合させるには後者を選択する方

がよい。ポリ乳酸系重合体および脂肪族ポリエステルを十分に乾燥し、水分を除去した後押出機で熔融する。ポリ乳酸系重合体は、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わることや、脂肪族ポリエステルの融点と混合の割合を考慮して、適宜熔融押出温度を選択する。実際には100～250℃の温度範囲が通常選ばれる。これらの混合物には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、滑剤、可塑剤、無機充填材、着色剤、顔料等を添加することもできる。

#### 【0036】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定、評価は次に示すような条件で行った。

(1) フィルムのポリ乳酸系重合体換算融解熱量 ( $\Delta H_{ml}$ )

パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7122に基づいて、融解熱を測定した。すなわち、フィルムからの試験片10mgを、標準状態で状態調節を行った後、窒素ガス流量25ml/分、加熱速度10℃/分で200℃まで昇温する間に描かれるDSC曲線から、ポリ乳酸の融解に由来する吸熱ピーク面積を読みとり、試験片の融解熱 ( $\Delta H$ ) を算出した。これを、次式により換算して、フィルムのポリ乳酸系重合体換算融解熱量 ( $\Delta H_{ml}$ ) とした。

$$\Delta H_{ml} \text{ (J/g)} = \Delta H \text{ (J/g)} \div \text{フィルム中のポリ乳酸の割合 (\%)} \times 100$$

【0037】 (2) ポリ乳酸系重合体の結晶化融解熱量 ( $\Delta H_{m2}$ )

パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7122に準拠して、結晶化融解熱を測定した。すなわち、原料重合体からの試験片10mgを、標準状態で状態調節を行った後、上記DSC装置の容器に入れ、窒素ガス流量25ml/分、加熱速度10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で2分間保持して完全に融解させた後、30℃/分で室温(23℃)まで降温させ、2分間保持した。その後、上記の昇温条件で2回目の昇温(2次昇温)を行い、200℃まで昇温する間に描かれるDSC曲線から、ポリ乳酸の結晶化融解に由来する吸熱ピーク面積を読みとり、試験片の結晶化融解熱量 ( $\Delta H_{m2}$ ) を算出した。

使用カラム： 島津製作所製 Shim-Packシリーズ

GPC-801C

GPC-804C

GPC-806C

GPC-8025C

GPC-800CP

溶媒： クロロホルム

サンプル溶液濃度： 0.2wt/vol%

サンプル溶液注入量： 200μl

溶媒流速： 1.0ml/分

【0038】 (3) 引張伸度

JIS-K-7127に準拠してフィルムの破断するまでの伸度を求めた。(株) インテスコ IM20引張試験機を用いて、温度23℃、相対湿度50%下でフィルムの標線間25mm、チャック間80mm、引張速度100mm/分で測定を行った。なおフィルムの長手方向をMD、幅方向をTDと表記した。

【0039】 (4) 引張弾性率

(株) インテスコ IM20引張試験機を用いて、温度23℃、相対湿度50%下で測定を行った。フィルムを5mm幅、長さ300mmの短冊状に切り出し、チャック間250mm、引張速度5mm/分で引張試験を行い、降伏点強度の1/2の強度とひずみを求めて算出した。値が低いほど、柔軟なフィルムであることが分かる。なお、フィルムの長手方向をMD、幅方向をTDと表記した。

【0040】 (5) ヒートシール強度

厚さ40μmのフィルムを長手方向に100mm、幅方向15mmのサイズに切り出したフィルム試験片を2枚そろえて重ね、片端を長手方向に垂直方向に10mm幅でヒートシールした。シール面は15mm×10mmになる。シールには温度制御可能な幅10mmの金属製の加熱バーを用い、温度140℃、圧力1.0kgf/cm<sup>2</sup>、シール時間1秒と一定とした。また、シールバーにフィルム試験片が融着しないよう、加熱バーの熱伝達面にテフロン製生地からなるテープを貼り付けてある。ヒートシールは同一のフィルムを、作製した直後に行ったものと、50℃で24時間恒温槽内でエージングしておいたもの2種類について行い、それぞれの剥離強度を調べ評価した。剥離強度は、(株) インテスコ IM20引張試験機を用い、シールした片端のもう一方の端を広げ、チャック間80mm、引張速度100mm/分でを行った。このときの剥離強度は幅15mmあたりの強度 (kgf/15mm) で示した。

【0041】 (6) 重量平均分子量

東ソー製HLC-8120GPCゲルパーミエーションクロマトグラフ装置を用い、以下の測定条件で、標準ポリスチレンで検量線を作成し、重量平均分子量を求めた。

ポンプ、カラム、検出器温度： 40℃

#### 【0042】(7) 生分解性試験

厚さ40μmのフィルムを長手方向に100mm、幅方向に15mmのサイズに切り出したフィルム試験片を、20メッシュのSUS網製ホルダーに挟み込み、完熟腐葉土20kg、ドッグフード（日本ペットフード（株）製ピタワン）10kgとともに、家庭用コンポスター（静岡製機（株）製エコロンボEC-25D）に入れ、毎日500ccの水を加えながら、5週間放置し、5週間後の回収率（ホルダー中に残存していた率）を測定した。回収率が30%以下で明らかに分解が進行しているものを○、回収率が30～90%のものを△、回収率が90%以上のものを×とした。

#### 【0043】実施例1

ポリ乳酸からなるEcoPLA3000D（カーギル社（米国）製、重量平均分子量23万）と、1,4-ブタンジオールとコハク酸およびアジピン酸の縮合体からなるバイオノーレ#3001（昭和高分子（株）製、重量平均分子量19万、Tg=-45℃）とを、乾燥して水分を除去した後、50：50の重量割合で25mmφの小型同方向2軸押出機で混合熔融し、200℃でストランド形状に押し出してペレットを作製した。次に、得られたペレットを十分に除湿乾燥し、30mmφの小型単軸押出機を用いてキャスティング温度52℃にて、40μm厚の未延伸フィルムを作製した。使用したポリ乳酸と得られた混合フィルムの評価結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例2、3

混合するEcoPLA3000Dとバイオノーレ#3001の割合を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして厚さ40μmのフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例4

実施例1において、EcoPLA3000Dのかわり

に、オクチル酸スズ触媒を用い既知の開環重合法により重合したL-乳酸・グリコール酸共重合体（乳酸：グリコール酸=90：10、重量平均分子量18.5万、Tg=-45℃）を用いて同様にフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0046】比較例1

実施例1においてEcoPLA3000Dのかわりに、EcoPLA2000D（カーギル社（米国）製、重量平均分子量26万）を用いて同様にフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0047】比較例2

実施例1において、EcoPLA3000Dのかわりに、ラクティ1000（（株）島津製作所製、重量平均分子量22万）を用いて同様にフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0048】比較例3、4

混合するEcoPLA3000Dとバイオノーレ#3001の割合を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして厚さ40μmのフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0049】実施例5

実施例1において、バイオノーレ#3001をバイオノーレ#3030（重量平均分子量8.5万、Tg=-45℃）に変更し、同様にフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0050】実施例6

実施例1において、バイオノーレ#3001をバイオポールD400G（ポリヒドロキシ吉草酸／ゼネカ社製、重量平均分子量90万、Tg=5℃）に変更し、同様にフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0051】

【表1】



表1

実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 5	実施例 6
ポリ乳酸系重合体 (A)									
商品名	EcoPLA3000D		共重合体 * 1	EcoPLA 2000D	5741		EcoPLA3000D		
ΔHm2 結晶化融解熱量 (J/g)	0.5		0.3	4.6	1000		0.5		
重量平均分子量	23万		18.5万	26万	22万		23万		
脂肪族ポリエステル (B)									
商品名			ジオノール#3001						
重量平均分子量			19万						
ガラス転移点 (°C)			-45						
生分解性フィルム									
重合割合 (A : B)	50:50	70:30	50:50	50:50	50:50	85:15	10:90	50:50	50:50
ΔHm1 ポリ乳酸系重合体換算融解熱量 (J/g)	31.0	30.5	6.2	41.4	43.0	30.3	32.5	31.5	32.9
引張伸度 (%)									
MD	400	200	380	420	500	8	750	90	30
TD	350	30	340	450	640	6	890	70	20
引張弾性率 (kg f/mm <sup>2</sup> )									
MD	180	260	190	180	190	320	70	180	280
TD	150	270	160	170	160	340	80	140	280
ヒートシール強度 (kg/15mm)									
エージング前	2.58	2.40	2.62	1.53	1.35	1.70	1.45	1.15	1.52
エージング後	2.28	2.15	2.53	0.04	0.03	0.25	1.37	1.05	1.49
生分解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	Ⓐ	Ⓐ	Ⓐ	×	×	×	×	○	○

注 \* 1 = L-乳酸・グリコール酸共重合体

【0052】本発明の範囲内にある実施例1～4では、引張伸度が高く、耐衝撃性に優れ、ヒートシール強度もエージング前後で大きく変化せず、良好な強度を持つことがわかる。一方、比較例1および2ではポリ乳酸系重合体の2次昇温したときの結晶化融解熱量 $\Delta Hm2$ が高く、それをを用いた混合フィルムを1次昇温したときのポ

リ乳酸系重合体換算融解熱量 $\Delta Hm1$ が高くなっている。そのため、混合フィルムをエージングするとヒートシール強度は大幅に低下していることが見て取れる。また、比較例3では混合するポリ乳酸の割合が多いため混合フィルムの引張伸度は10%以下で脆いことがわかる。さらに、比較例4では引張伸度、ヒートシール性と



もに優れてはいるが引張弾性率が小さい。これはフィルムが非常に柔軟であることを示すが、逆に柔らかすぎて印刷やラミネートを行うことは困難であった。実施例5では、脂肪族ポリエステルの分子量が低すぎるために、引張伸度がやや劣るが、十分実用に耐えうるものであった。また実施例6では、脂肪族ポリエステルのT<sub>g</sub>が0

℃以上のため、引張伸度が小さく脆性が少し残るが、十分実用に耐えうるものであった。

【0053】

【発明の効果】本発明の結果、脆さが改良され、ヒートシール性に優れた自然環境中で分解性をもつプラスチックフィルムを得ることができる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-222528

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

C08J 5/18

B65D 65/46

C08L 67/02

C08L 67/04

(21)Application number : 10-323278

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 13.11.1998

(72)Inventor : TERADA SHIGENORI  
TAKAGI JUN

(30)Priority

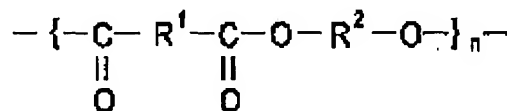
Priority number : 09329711 Priority date : 14.11.1997 Priority country : JP

## (54) BIODEGRADABLE FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film having reduced brittleness and excellent flexibility, transparency, and heat sealability by forming a mixture comprising a polylactate polymer and other aliphatic polyesters in a specified ratio into a film which has a specified heat of fusion in terms of the polylactate polymer when heated.

SOLUTION: This film contains a polylactate polymer and other aliphatic polyesters in a weight ratio of 80:20 to 20:80 and has a heat of fusion  $\Delta H_m$  of 35 J/g or below in terms of the polylactate polymer when heated. The aliphatic polyester is desirably one having a weight-average molecular weight of 20,000-300,000 and having a structure of the formula (wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each a 2-10C alkylene or a cycloalkylene; and (n) is the degree of polymerization necessary to give a weight-average molecular weight of 20,000-300,000). It is desirable that the polylactate polymer has a weight-average molecular weight of 100,000-300,000, and it requires that the polymer should have a heat of crystalline fusion  $\Delta H_m$  of 3 J/g or below when subjected to secondary heating.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office